

酢酸銀，臭素酸銀の溶解度

本 田 良 二

この研究では，いろいろな濃度の硝酸ナトリウム溶液中での酢酸銀，臭素酸銀の溶解度を測定し実験的に Debye-Hückel の関係式を導き，熱力学的平衡定数を求めようとした。さらに，それぞれの酸基のナトリウム塩溶液中での酢酸銀，臭素酸銀の溶解度のデータを解析して，溶液中に存在するイオン種の組成を定め，それらの平衡関係について考察した。その結果，酢酸銀溶液中にはいくらか未解離の分子が存在することを認めた。

1 はじめに

溶解平衡の概念は，沈殿生成の原理として分析化学の分野だけでなく，一般化学の中においても非常に重要な概念の一つになっている。溶解平衡を学ぶ上でまず基礎になるのは実験的に溶解度積を求め，それが一定値になることを示すことである。¹⁾ 次に，イオン強度と溶解度積の関係から熱力学的平衡定数を定めたり，溶解度の温度変化から熱力学的に溶解熱を求めることもたいせつである。最近では，溶液中に存在するイオン種の組成を定め，それらの相互関係を追求させることも行なわれるようになった。

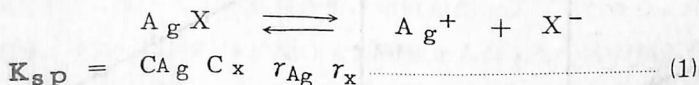
酢酸銀²⁾，臭素酸銀¹⁾の溶解度は比較的大きく分析しやすいので K_{sp} の測定によく利用される。Ramette は，酢酸銀溶液中に存在するイオン種を探究的に生徒に発見させる実験例を報告している。³⁾ また，塩化銀⁴⁾，モノクロル酢酸銀⁵⁾の溶解平衡について調べた研究もある。

この研究では，酢酸ナトリウム溶液中における酢酸銀の溶解度，臭素酸ナトリウム溶液中における臭素酸銀の溶解度を測定し，そのデータを Ramette の方法に従い解析して，前者の溶液には未解離の分子が存在することを認めた。また，いろいろな濃度の硝酸ナトリウム溶液中における溶解度を測定して，実験的に Debye-Hückel の関係式が成り立つことを認め，熱力学的平衡定数を求めた。

2 硝酸ナトリウム溶液中における酢酸銀，臭素酸銀の溶解度

(1) 原 理

難溶性の銀塩 (AgX) が水溶液中に溶けないで平衡に達しているとき，次のように表わされ，平衡定数は(1)式のようになる。



(1)式の K_{sp} は熱力学的平衡定数であり，古典的な濃度平衡定数 $K_{sp}(C_{Ag} C_X)$ と次のように結びつけられる。

$$K_{sp} = K_{sp} \gamma_{Ag} \gamma_X \dots\dots\dots (2)$$

両辺の対数をとって整理すると

$$pK = pK + \log \gamma_{Ag} + \log \gamma_X \dots\dots\dots (3)$$

Debye-Hückel 理論によると、活動度係数 γ とイオン強度 μ の間には次の関係式がある。

$$-\log \gamma = \frac{0.51 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \left(\text{ただし, } \mu = \frac{1}{2} \sum C Z^2 \right) \quad (4)$$

一方、溶液中の銀塩のモル溶解度を S とすると $K_{sp} = S^2$ から

$$pK = -2 \log S \quad (5)$$

(4)(5)式を(3)式に代入して整理すると、

$$-2 \log S = pK - \frac{1.02\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (6)$$

そこで、 $-2 \log S$ をイオン強度の複雑な関数 $\sqrt{\mu}/1 + \sqrt{\mu}$ に対してプロットすると直線が得られ、 y 軸との交点が pK になる。

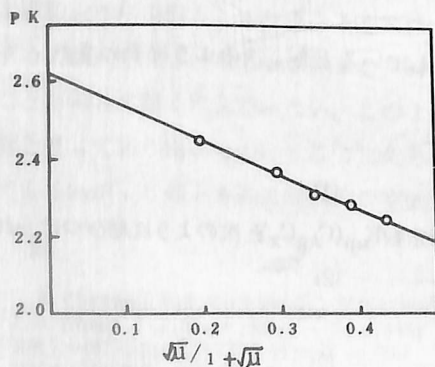
(2) 実験方法

銀塩としては、1級酢酸銀と硝酸銀と臭素酸ナトリウムの複分解によって合成した臭素酸銀を用いた。濃度の異なる硝酸ナトリウム溶液 (0.1~0.5M/l) 100ml を 200ml のコニカルビーカーにとり、酢酸銀ならば 2.0g、臭素酸銀ならば 0.5g を加え、20℃ に保った恒温浴中で約 30 分間激しく攪拌し、飽和溶液を作る。溶液をすばやくろ過し、ろ液中の銀イオン濃度をホルハルト法で定量する。すなわち、酢酸銀溶液 10.0ml、または臭素酸銀溶液 25.0ml をビーカーにとり、水で 50ml に希釈し、6M 硝酸 2ml、鉄明ばん溶液[※] 2ml を加え、スターラーで激しくかき混ぜながら、チオシアン酸アンモニウム標準溶液 (0.1M または 0.05M) で液の色がうすい赤褐色になるまで滴定する。銀塩の溶解度 (M/l) とイオン強度を計算し、 $\sqrt{\mu}/1 + \sqrt{\mu}$ に対して $-2 \log S$ をプロットする。

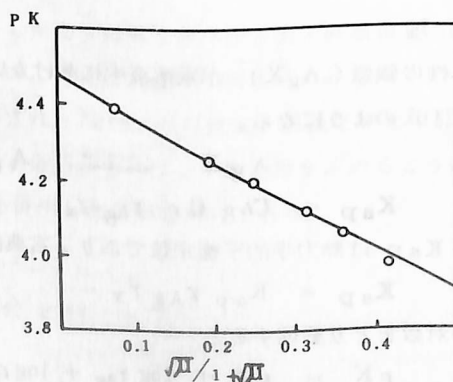
※鉄明ばん結晶 8g に 25% 硝酸 8ml を加え、水に溶解して 100ml にする。

(3) 結果と考察

酢酸銀の溶解度とイオン強度の関係を (図1) に、臭素酸銀の溶解度とイオン強度の関係を (図2) に示した。双方のグラフは左上りの直線になり、ほぼ(6)式に従うことが確かめられた。この直線の y 軸との交点より求めた酢酸銀、臭素酸銀の pK はそれぞれ 2.62, 4.48 となり、 $\mu = 0$ における pK の文献値⁶⁾ 2.7 (酢酸銀), 4.28 (臭素酸銀) に大体一致した。この値を K_{sp} に換算すると酢酸銀の K_{sp} は



(図1) NaNO_3 溶液中の酢酸銀の溶解度



(図2) NaNO_3 溶液中の臭素酸銀の溶解度

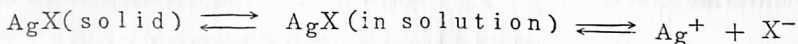
2.4×10^{-3} , 臭素酸銀の K_{sp} は 3.5×10^{-5} になる。双方のグラフの勾配は酢酸銀の場合で 0.86, 臭素酸銀の場合で 1.16 になり, (6) 式の係数 1.02 にかなり近い値である。

ケムス化学ではイオン強度の異なる 3 種の酢酸銀の飽和溶液を分析して酢酸銀の K_{sp} を求めているが, このような場合には一定の K_{sp} を示さない。⁷⁾ そこで, その原因をその他のイオンの影響として説明するか, または, 硝酸ナトリウムのような塩の溶液を用いてイオン強度を一定にして測定するなどの配慮が必要のように思われる。

3 酢酸ナトリウム, 臭素酸ナトリウム溶液中における酢酸銀, 臭素酸銀の溶解度

(1) 原理⁸⁾

固体の銀塩が水溶液中に溶けないで平衡に達しているとき, 次に示すような銀塩の中性分子, 銀イオン, 陰イオンの 3 種が存在すると仮定する。



この場合, 次のような平衡式が成り立つ。

$$K_0 = [\text{AgX}] \quad (7) \quad K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{X}^-]}{[\text{AgX}]} \quad (8)$$

溶液中の銀塩のモル溶解度を S とすれば

$$S = [\text{AgX}] + [\text{Ag}^+] \quad (9)$$

(7)(8) 式を (9) 式に代入すれば

$$S = K_0 + \frac{K_0 K_d}{[\text{X}^-]} \quad (10)$$

そこで, 陰イオン濃度 $[\text{X}^-]$ をいろいろ変えた溶液中での銀塩の溶解度を測定して $1/[\text{X}^-]$ に対してプロットすれば直線が得られ, y 軸との交点から K_0 を, 勾配から K_d を求めることができる。

(2) 実験方法

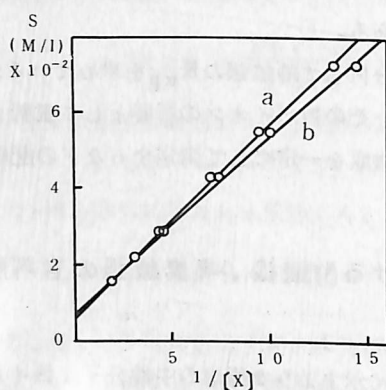
0.50M 硝酸ナトリウム溶液と 0.50M NaAc 溶液を混合して, または 0.50M 硝酸ナトリウム溶液と 0.50M 臭素酸ナトリウム溶液を混合して, イオン強度が一定 ($\mu = 0.5$) で, 酢酸ナトリウム, または臭素酸ナトリウムの濃度が 0.050, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50 (M/l) の溶液を作る。この溶液 100ml に酢酸銀なら 2g, 臭素酸銀ならば 0.5g を加え, 20℃ の恒温浴中で少なくとも 30 分激しく攪拌して飽和溶液を作る。酢酸銀溶液中の銀イオン濃度はホルハルト法で求める。

臭素酸銀溶液中の銀イオン濃度の分析は電位差測定法⁸⁾で行なう。すなわち, 溶液に pH メーターのカロメル電極 (ダブルジャンクション型) と銀電極を入れ, その間の電位差を pH メーター (日立堀場 F-5) で測定し, あらかじめ作成しておいた標準曲線に挿入して銀イオン濃度を求める。

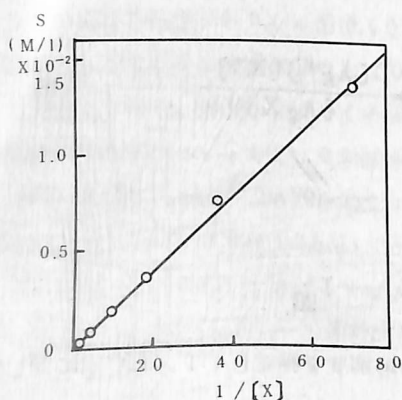
陰イオン濃度の逆数に対して銀塩の溶解度をプロットする。なお, 陰イオン濃度には, それぞれのナトリウム塩の濃度に銀塩の溶解度を加えた値を用いる。

(3) 結果と考察

(図 3) の a は酢酸ナトリウム溶液中における酢酸銀の溶解度を, (図 4) は臭素酸ナトリウム溶液中における臭素酸銀の溶解度を示す。



(図3) NaAc 溶液の酢酸銀の溶解度

(図4) NaBrO₃ 溶液中の臭素酸銀の溶解度

(図3)は原点を通らない直線となり、 y 軸との交点はプラスになる。これはいくらか未解離の酢酸銀の分子が溶液内に存在することを示すものである。残りの酢酸銀がすべて解離していると仮定するならば、真の酢酸イオンの濃度は(11)式で表わされる。

$$[Ac^-] = [NaAc] + S - K_o \quad (11)$$

このように補正した値を使って書き直したグラフが(図3)のbである。このグラフから求めた K_o は0.007, K_d は0.69である。

これに対して、臭素酸銀のグラフは原点を通る直線になる。カロメル電極のレスポンスや電位差測定法の精度から考えて即断はできないが、このグラフから考える限り、すべての臭素酸銀が解離しているもっとも単純な系のように思われる。溶解度と臭素酸イオンの関係を示す実験式は(12)式のようになり、 1.94×10^{-4} がこの条件での K_{sp} になる。

$$S = \frac{1.94 \times 10^{-4}}{[BrO_3^-]} \quad (12)$$

もし、この2つの場合で AgX_2 のような錯イオンが形成されるならば、グラフは下向きにわん曲するはずであるが、双方のグラフにその傾向が見られないのは認知されるほどの錯イオンの形成がないことを示す。

これらを生徒実験で行なわせる場合、次の点について考慮する必要がある。酢酸銀は比較的溶解度が大きく容量分析によってその濃度が求められるが、平衡系がいくらか複雑である。臭素酸ナトリウム溶液中における臭素酸銀の溶解度はかなり小さく容量分析でその濃度を求めるのは不可能であり、電位差測定法によらなければいけない。しかし、この方法で行なう限り、溶解平衡のもっとも典型的な例になる。

文 献

- 1) 本田良二：研究集録，新潟県教育センター，3 (1970) 理科研究編(2)，P.63
- 2) 奥野久輝ほか訳：ケムス化学実験の手びき，共立 (1965) P.44
- 3) R. W. Ramette : J. Chem. Educ. 43 (1966) 299
- 4) R. W. Ramette : J. Chem. Educ. 37 (1960) 348
- 5) R. J. Kokes ほか : J. Chem. Educ. 39 (1962) 93
- 6) A. Ringbom : 錯形成反応，産業図書 (1965) P.317
- 7) 井出耕一郎：ケムス化学実験特集，共立 (1966) P.75
- 8) 本田良二：研究集録，新潟県教育センター，2 (1969) 理科研究編(2)P.35